明細書

燃料電池システムと燃料電池の燃料切れの検出方法

技術分野

5 この発明は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池システムでの、 燃料切れの検出に関する。

<u>背景技術</u>

特許文献1 特開2001-69610号公報(USP6672415)

特許文献1は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池に、バックアップ用の2次電池を接続した、車載用の燃料電池システムを開示している。このような燃料電池システムは、車載用に限らず、携帯用、家庭用、業務用などに広い用途を持つと考えられる。

燃料電池システムでは燃料の残量を検出する必要があるが、そのためには圧力 センサ (H2燃料などの場合) や、超音波センサやフロート、光センサなどを用い た液面計 (液体燃料の場合) などの燃料センサが必要になる。燃料電池システム が携帯用ないしは家庭用の場合、残燃料検出用に燃料センサを設けるのはコスト 的に不利である。また燃料を着脱自在のカセットやボンベなどから供給する場合、 使い捨てのカセットやボンベに燃料センサを取り付けるのは無理がある。

20

25

10

15

発明の概要

発明が解決しようとする課題

この発明の課題は、残燃料の検出用のセンサを用いずに、燃料電池の燃料切れ を検出できるようにすることにある。

この発明での追加の課題は、燃料の交換や追加を早めに予告できるようにすることにある。

この発明での追加の課題は、燃料カセットとして、残燃料検出用のセンサが備 えられていないものでも用い得るようにすることにある。

発明の構成と作用効果

5

10

15

20

25

この発明の燃料電池システムは、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の2次電池とを備えたものにおいて、前記燃料電池の出力を監視して該出力が所定値以下に低下すると負荷を前記2次電池に接続するための手段と、該2次電池の残存容量を監視して、該残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するための手段とを設けたことを特徴とする。負荷への接続を燃料電池から2次電池に切り替えるには、例えば燃料電池の出力電圧などを監視してスイッチで接続を切り替える、あるいはダイオードなどのスイッチを用い燃料電池と2次電池の内で出力の高い側を負荷に接続する、などを行えばよい。

この発明の燃料電池システムでの燃料切れの検出方法は、プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の2次電池とを備えた燃料電池システムでの、燃料切れの検出方法において、燃料センサを用いず、前記燃料電池の出力を監視して、該出力が所定値以下に低下すると、負荷を前記2次電池に接続し、該2次電池の残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するようにしたことを特徴とする。

この発明では、燃料センサを用いる必要がない。またこの発明では、燃料切れ等で燃料電池の出力が低下すると、2次電池により負荷を駆動できるので、燃料切れが生じても直ちに負荷が停止してしまうことがない。そして2次電池の残存容量が所定値以下になると、燃料切れの報知を行うので、ユーザは負荷を駆動できなくなる前に、燃料カセットを交換する、燃料を追加するなどの処置を行うことができる。また2次電池の残存容量は、2次電池の出力電圧、内部インピーダンス、温度上昇、充放電電気量の積算値などを用いて検出でき、しかも残存容量の検出用のセンサは2次電池に標準的に装備されている部品である。

好ましくは、燃料電池の出力低下を検出するための手段を設けると共に、負荷を2次電池に接続した際に、燃料電池の燃料切れの予告信号を表示するための手段を設け、例えば燃料切れの予告信号と、2次電池の残存容量が所定値以下に低

下した際の燃料切れ信号とを、ユーザが区別できるように表示する。

このようにすると、2次電池に充分な残存容量がある内に燃料切れを予告できるので、ユーザは都合の良い時に燃料力セットの交換などを行え、便利である。 出力低下の検出では、燃料電池の出力自体を監視しても良く、あるいは燃料電池 と2次電池のいずれが負荷に接続されているかを検出しても良い。

燃料は、水素などのガス燃料でも、メタノールなどの液体燃料を改質器で処理したものでも良いが、液体燃料を燃料電池に直接供給する場合が特に重要である。そして直接形燃料電池の中でも、液体燃料を着脱自在な燃料カセットから供給する場合が、使い捨てのカセットに液面計などの燃料センサを設けるとコスト的に無理があるので、特に重要である。そこで好ましくは、燃料電池を、液体燃料を燃料電池に直接供給する直接形燃料電池とし、かつ液体燃料を着脱自在な燃料カセットから供給する。カセットは、そのままで燃料タンクとなるものでも、別部材の燃料タンクに液体燃料を供給するためのものでも良い。

15 図面の簡単な説明

5

10

図1は、実施例の燃料電池システムのプロック図である。

図2は、実施例の燃料切れ検出アルゴリズムを示すフローチャートである。

図3は、図2に続く、燃料切れ検出アルゴリズムを示すフローチャートである。

図4は、実施例の燃料電池システムの動作特性を模式的に示す図である。

実施例

20

25

図1~図4に、実施例の燃料電池システム2を示す。図において、4は燃料電池本体であり、プロトン導電性の高分子固体電解質膜の両面にPt-Ru触媒などを用いた燃料極とPt触媒などを用いた空気極とを設け、燃料極側には水素などのガス燃料や、水ーメタノール混合燃料などの液体燃料を供給し、空気極側には空気などの酸化性ガスを供給する。高分子固体電解質膜と燃料極、空気極、及びこれらに燃料と酸化性ガスを供給するためのセパレータなどで単電池セルを構成し、単電池セルを直列に複数接続して、燃料電池本体4として、所定の電圧が得られ

るようにする。

5

10

15

20

25

6は燃料カセットで、例えば3wt%程度のメタノールー水混合燃料や、イソプロパノールー水、ブタノールー水などの液体燃料を収容したカセットである。実施例ではカセット6をそのまま液体燃料タンクとして用いたが、図示しない燃料タンクに燃料カセットをセットして、タンク内に燃料を移すようにしても良い。また燃料カセット以外に排燃料の収容用のカセットなどを設けても良い。上記の液体燃料に代えて、水素ボンベから水素を供給しても良く、あるいは燃料カセット6の液体燃料を改質器で改質して得た水素を、燃料電池本体4に供給しても良い。しかしながら燃料カセット6からの液体燃料を、直接燃料電池本体4へ供給する、直接形燃料電池システムの場合が特に重要である。

7はカセット着脱機構で、燃料カセット6を着脱自在にし、燃料カセット6は例えば使い捨てで、燃料カセット6内の液面などを検出する燃料センサは設けない。8は弁で、10は燃料ポンプで、弁8を開いて燃料ポンプ10を動作させると、燃料電池本体4へ燃料が供給され、発電が行われる。これ以外に、空気ポンプや排燃料の回収用ポンプなどを設けても良い。これらの補助的なポンプやそれに付随する補助的な弁を設ける場合、その動作は弁8と燃料ポンプ10とに同期させる。12は充電器で、2次電池14を燃料電池本体4からの出力で充電する。なお燃料電池本体4の出力ではなく、図示しない商用電源などから充電器12を介して充電しても良い。16は残存容量検知部で、2次電池14の出力電圧やインピーダンス、あるいは温度変化、充放電電気量の積算値などを用いて、2次電池14の残存容量を検出する。なお残存容量検知部16は、2次電池14やこれを備える電子機器に通常に設けられているものを用いればよい。

18は制御ユニットで、燃料電池システム2の起動時に、2次電池14を用いて弁8を開き、燃料ポンプ10を動作させて、燃料電池本体4を起動させる。これと同時にスイッチ26を閉じて、例えば携帯用のパーソナルコンピュータなどの負荷30を2次電池14で作動させる。燃料電池本体4が起動し、所定の時間が経過する、あるいは燃料電池本体4が安定状態に達したことを温度変化などから検出すると、保護用のスイッチ20を介して、燃料電池本体4を負荷30に接

続し、また適宜のタイミングで充電器12から2次電池14を充電する。制御ユニット18は、例えば図1のA~Cのいずれかの点の電位を用いて、燃料電池本体4からの出力電圧と2次電池14の出力電圧とを検出する。A点の場合、燃料電池本体4の出力電圧を測定でき、B点の場合、負荷30に印加される電圧が検出でき、そしてC点の場合、2次電池14の出力電圧が検出できる。これらの電位を制御ユニット18に入力することにより、ダイオード21,22,23の電圧降下と充電器12の電圧降下を無視したとすると、例えばA点の電位(VA)>C点の電位(Vc)であれば、負荷30には燃料電池本体4から電流が流れ、2次電池14に対する充電電流も燃料電池本体4から流れていることがわかる。A点の電位(VA)<C点の電位(Vc)であれば、負荷30には2次電池14から電流が流れ、2次電池14に対しては充電電流が流れていないことがわかる。従って、燃料電池本体4や2次電池14の運転状態を監視することができる。

5

10

15

20

25

21~23は保護用のダイオードで、特にダイオード21,22を設けると、あるいは少なくともダイオード21を設けると、スイッチ20を設けなくても良い。即ちダイオード21を設けると、燃料電池本体4の出力電圧からダイオード21でのレベルシフト分を引いた電圧と、2次電池14の出力電圧からダイオード23のレベルシフト分を引いた電圧が比較され、電圧の高い方の電池のみが負荷30に接続される。またさらにダイオード22を設けると、燃料電池本体4の出力が低下している場合に、2次電池14の電力が充電器12を介して燃料電池本体4に流入するのを防止することができる。ただし充電器12が入力電圧の検知回路付きのものである場合、ダイオード22は不要である。

制御ユニット18は燃料電池本体4の出力が低下したことを検出すると、スイッチ20を開いて、燃料電池本体4を負荷30から切り離し、負荷30には2次電池14から電流が供給されるようにするとともに、弁8を閉じ、燃料ポンプ10などを停止させて、燃料電池本体4を停止させる(信号D)。燃料ポンプ10の他に、空気ポンプや排燃料回収ポンプなどがある場合、これらのポンプも同様に停止させる。出力低下の検出では、燃料電池本体4の出力電圧を負荷の軽重などで補正しても良く、またこれらの移動平均や所定時間内の最大値などを用いても

良い。なおダイオード21,23を設けると、燃料電池本体4の出力電圧が低下し、2次電池14の出力電圧がそれより高くなると、負荷30には2次電池14から電流が流れ、燃料電池本体4と2次電池14とは切り離された状態と同じになる。この場合に、一時的な過負荷などで燃料電池本体4を停止させると、再起動が必要となるので、スイッチ20を閉じたままで、単にダイオード21、23で出力電圧の高い側の電池で負荷30を駆動するようにしても良い。さらにダイオード21,23を用いると、過負荷時に燃料電池本体4と2次電池14とを並列に接続して、負荷30を駆動できる。

5

10

15

20

25

制御ユニット18は燃料切れなどの表示用のLED24,25を制御し、例えばLED24は緑色で、LED25は赤色とする。燃料電池本体4を負荷30から切り離すと、制御ユニット18は緑色のLED24の表示を、それまでのオンからオン/オフの点滅に変更し、燃料交換の必要があることを予告する。なおこの時点で、赤色のLED25はオフとする。2次電池14には負荷30をさらに駆動するだけの残存容量があるはずで、残存容量検知部16により残存容量を検出し、第1レベル以下に低下すると、燃料切れ表示をオンする。この表示では例えば緑のLED24をオフし、赤色のLED25をオン/オフさせる。残存容量検知部16は2次電池14の残存容量をさらに監視し、第2レベル以下に低下すると、スイッチ26を開いて、負荷30を2次電池14から切り離す。前記の第2レベルは、燃料電池本体4の再起動ができる残存容量よりも大きな残存容量とすることが好ましく、第1レベルは、第2レベルまで残存容量が低下する前に、例えば10分~1時間程度、負荷を駆動できるレベルとする。

実施例では、燃料切れ等の表示にLED24,25を用いたが、LCDなどでも良く、あるいは音声表示としたり、もしくは負荷30のパーソナルコンピュータに、燃料切れを画面表示するようにしても良い。なお実施例では、燃料切れと燃料電池の故障とを直接識別することが難しい。そこで例えば燃料切れ表示に対して、燃料を交換して燃料電池システム2を再起動しても、燃料切れ表示がオフしないことから、ユーザは燃料電池が故障していることを認識できる。

図2~図4に、実施例の動作アルゴリズム(図2,図3)と、それに基づく状

態の変化(図4)を示す。燃料電池システム2を起動すると、例えば2次電池14からの電力で弁8を開き、ポンプ10を駆動して、燃料電池本体4を2次電池14により起動する(ステップ1)。起動後30秒~2分程度の所定時間待機し、燃料電池本体4からの出力電圧(FC電圧)をチェック(ステップ2)し、FC電圧が所定値未満の場合、結合子①からステップ8に移り、燃料切れ表示をオンし、終了する。なお起動時の燃料電池本体4からの出力チェックは、FC電圧をモニターする代わりに、燃料電池本体4の温度上昇などを監視してもよいが、FC電圧を監視すると温度センサが不要になる。

5

10

15

20

25

FC電圧が所定値に達し、さらに所定時間待機した後、負荷を接続する(ステップ3)。この時、FC電圧が所定値以下に低下すると(ステップ4)、結合子②からステップ7に移り、負荷を切断して燃料切れ表示をオンし、終了する。負荷を駆動するだけのFC電圧が得られる場合、定常運転に移行し(ステップ5)、途中でユーザの操作により運転を終了する場合は、ステップ6から結合子③に移り、負荷を切断し、例えば2次電池14が充電の必要がなければ、燃料電池を停止する(ステップ9)。定常運転中にFC電圧が監視レベル以下に低下すると(ステップ10)、制御ユニット18は燃料電池本体4を負荷などから切り離し、弁8を閉じポンプ10を停止して、燃料電池の運転を停止する(ステップ11)。これによってFC電圧は、図4の1点鎖線のように例えば増加する。

燃料電池本体4の出力が低下しても、2次電池には残存容量があるはずで、2 次電池14で負荷を駆動する(ステップ12)。なお図4の破線の電圧は2次電 池14の出力電圧である。そしてステップ13,ステップ15で残存容量を検出 し、残存容量が第1レベル以下に低下すると燃料切れ表示を行って(ステップ1 4)、燃料カセットの交換を求める。残存容量が第2レベル以下に低下すると、 負荷を切断し、燃料電池システムの運転を終了する(ステップ16)。

この発明の燃料電池システムは、燃料にメタノールー水などの液体燃料を用いる、直接形燃料電池の場合に特に重要である。発明者等は、燃料切れなどによって出力低下を起こした燃料電池をさらに作動させると、燃料極中のRu触媒が燃料中に溶出する現象を見出した。この現象は例えば、燃料極の電位が空気極に対し

+500mV以上になると生じた。またこの現象は燃料にメタノールー水などの液体燃料を用いた場合に生じ、水素ガス燃料では生じなかった。さらにこの現象は不可逆で、この現象が生じると排燃料は黒変し、排燃料中に多量のRuが検出できた。

メタノールー水燃料などを用いた直接形燃料電池では、メタノールの部分酸化によって生じる蟻酸などにより、燃料極は酸性電解液中にさらされていることになる。そして燃料極には一般に、COによる被毒を防止するため、Pt-Ru複合触媒が用いられている。ここで燃料極の電位が空気極に対して例えば+500mV以上になると、Ruの溶出電位を越え、Ruが電解質としての燃料中に溶出するものと思われる。

5

10

15

20

25

燃料電池本体4では、一般に単電池セルを複数直列接続して駆動するため、この問題がさらに複雑になっている。例えば一部の単電池セルで燃料供給が不足した場合、他の単電池セルからの出力で燃料不足の単電池セルに電流が流され、燃料極の電位が空気極に対して異常に上昇し、Ruの溶出が生じやすい。そこで燃料電池本体の出力電圧を監視し、出力が所定値以下に低下すると、燃料電池本体を停止させることにより、燃料電池を保護できる。

実施例では残燃料量の検出用の燃料センサなどを用いずに、燃料切れを検出して、燃料電池を保護できる。また出力の低下後も、バックアップ用の2次電池を用いて、負荷を駆動でき、適切なタイミングで燃料切れを表示して燃料カセットの交換を求めることができる。また本実施例では、2次電池14として出力電圧が放電末期に大きく低下するタイプのもの、例えばハードカーボンを用いたリチウムイオン電池を想定したが、放電末期に出力電圧が少しずつ低下するタイプのもの、例えばNi-MH電池やソフトカーボンを用いたリチウムイオン電池も、充放電電気量の積算値や内部インピーダンスの変化や温度上昇を検出することによって同様に用いることができる。

15

請求の範囲

- 1. プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の2次電池とを備えた燃料電池システムにおいて、
- 5 前記燃料電池の出力を監視して該出力が所定値以下に低下すると負荷を前記2 次電池に接続するための手段と、

該2次電池の残存容量を監視して、該残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知するための手段とを設けたことを特徴とする、燃料電池 システム。

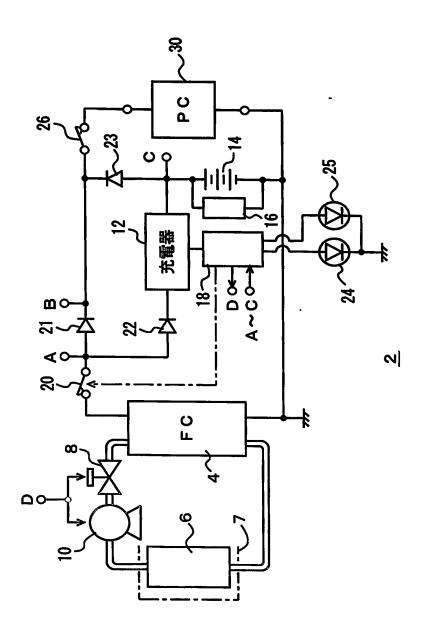
- 10 2. 燃料電池の出力低下を検出するための手段を設けると共に、負荷を前記 2 次電池に接続した際に、燃料電池の燃料切れの予告信号を表示するための手段を 設けたことを特徴とする、請求の範囲第 1 項の燃料電池システム。
 - 3. 燃料電池が液体燃料を燃料電池に直接供給する直接形燃料電池で、該液体燃料を着脱自在な燃料力セットから供給するようにしたことを特徴とする、請求の範囲第1項または請求の範囲第2項の燃料電池システム。
 - 4. プロトン導電性高分子固体電解質を用いた燃料電池とバックアップ用の2次電池とを備えた燃料電池システムでの、燃料切れの検出方法において、

燃料センサを用いず、前記燃料電池の出力を監視して、該出力が所定値以下に 低下すると、負荷を前記 2 次電池に接続し、

20 該 2 次電池の残存容量が所定値以下に低下すると、燃料電池の燃料切れを報知 するようにしたことを特徴とする、燃料電池システムでの燃料切れの検出方法。

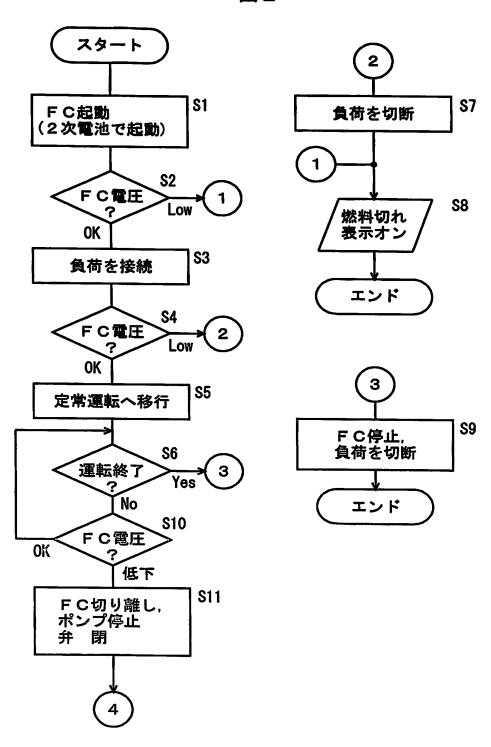
1/4

図 1



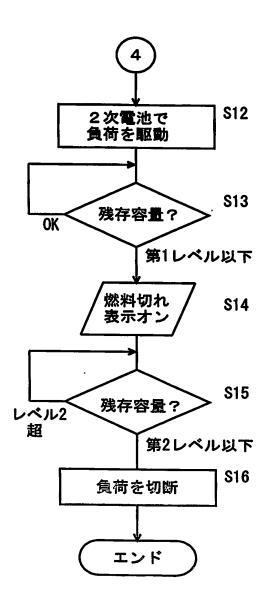
2/4

図2



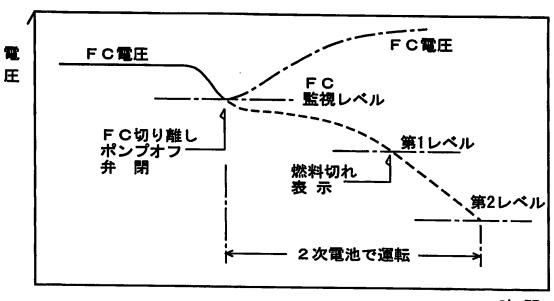
3/4

図3



4/4

図4



時間

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003887

A.	CLASSIFICATION Int.Cl	TION OF SUBJECT MATTER H01M8/00, H01M8/10, H01M8/04						
Acc	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
	PIELDS SEA	•						
Mir	imum docum Int.Cl ⁷	entation searched (classification system followed by class H01M8/00, H01M8/10, H01M8/04	sification symbols)					
	Jitsuyo Kokai Ji	tsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jit	oku Jitsuyo Shinan Koho suyo Shinan Toroku Koho	1994–2004 1996–2004				
Ele	WPI/L	se consulted during the international search (name of da	ia base and, where practicable, search te	rms usea)				
Ċ	DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT	•					
(Category*	Citation of document, with indication, where app	ropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
	Y	JP 10-144327 A (Mitsubishi He Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Claims; Par. Nos. [0008], [000 (Family: none)	· ·	1-4				
	Y	JP 2001-69614 A (Yamaha Motor 16 March, 2001 (16.03.01), Claims (Family: none)	Co., Ltd.),	1-4				
	Y	JP 2001-93551 A (Toshiba Corp 06 April, 2001 (06.04.01), Claims; Fig. 1 & US 2003/0082421 A1 Fig. 1 & EP 1087455 A2),	3				
D	Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		efining the general state of the art which is not considered icular relevance cation or patent but published on or after the international which may throw doubts on priority claim(s) or which is ablish the publication date of another citation or other on (as specified) Eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family					
Da		al completion of the international search , 2004 (17.05.04)	Date of mailing of the international sea 01 June, 2004 (01.					
	Japane	ng address of the ISA/ se Patent Office	Authorized officer					
	csimile No. m PCT/ISA/2	10 (second sheet) (January 2004)	Telephone No.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003887

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ .	JP 2003-77505 A (Yuasa Corp.), 14 March, 2003 (14.03.03), Claims; Fig. 1 (Family: none)	3
·	,	
	•	

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M8/00, H01M8/10, H01M8/04

調査を行った分野

関査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' H01M8/00, H01M8/10, H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開與用新案公報

1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報

関連すると認められる文献

1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WP I/L

c.

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-144327 A (三菱重工業株式会社) 1998.05.2 9 【特許請求の範囲】、【0008】、【0015】、【0029】、 【図1】 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2001-69614 A (ヤマハ発動機株式会社) 2001. 0 3.16 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-4

🗵 C欄の続きにも文献が列挙されている。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑嵡を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

01. 6. 2004 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 17.05.2004 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 X 2930 日本国特許庁(ISA/JP) 前田 寛之 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き).	(続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2001-93551 A (株式会社東芝) 2001.04.06 【特許請求の範囲】、【図1】 & US 2003/0082421 A1 FIG.1 & EP 1087455 A2	3	
Y	JP 2003-77505 A (株式会社ユアサコーポレーション) 20 03.03.14 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	3	